

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 004 587 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
31.05.2000 Patentblatt 2000/22

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C07F 7/18

(21) Anmeldenummer: 99120147.6

(22) Anmeldetag: 08.10.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 25.11.1998 DE 19854218

(71) Anmelder:

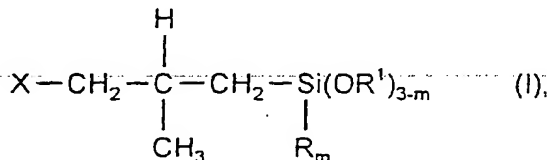
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft  
60287 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Frings, Albert-Johannes, Dr.  
79618 Rheinfelden (DE)
- Larson, Gerald Louis, Prof.Dr.  
Newton, Pennsylvania 18940 (US)
- Gänser, Andrea  
79618 Rheinfelden (DE)

(54) 3-Methacryloxy- und 3-Acryloxyisobutylalkoxysilane

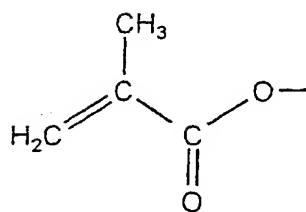
(57) Die vorliegende Erfindung betrifft neue 3-Methacryloxy- und 3-Acryloxyisobutylalkoxysilane der allgemeinen Formel I



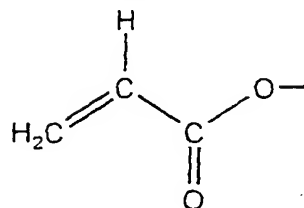
mit

X:

EP 1 004 587 A2



oder



und

- R: einer linearen Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,  
 R<sup>1</sup>: einer linearen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen  
 und  
 m: 0 oder 1.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der neuen Alkoxysilane sowie ihre Verwendung.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue 3-Organo-2-methylpropylalkoxysilane. Solche Verbindungen werden auch als 3-Organoisobutylalkoxysilane bezeichnet.

[0002] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung das Verfahren zur Herstellung von 3-Organo-2-methylpropylalkoxysilanen sowie ihre Verwendung.

[0003] Organofunktionelle Alkoxysilane finden meist spezielle technische Anwendungen oder werden als Zwischenprodukte eingesetzt.

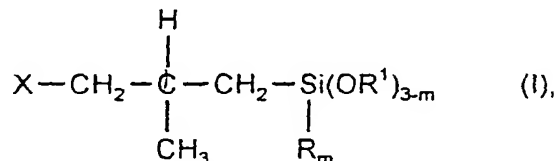
[0004] Beispielsweise verwendet man 3-Aminopropyltrialkoxysilane, 3-Amino-propylmethyldialkoxysilane, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyldimethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan oder auch 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan als Haftvermittler zwischen anorganischen Materialien und organischen Polymeren, als Vernetzungsmittel oder als Mittel zur Oberflächenmodifizierung. Ebenfalls sind Verbindungen wie 3-Aminoisobutyltrialkoxysilane, 3-Aminoisobutylmethyldialkoxysilane, N-(2-Amino-ethyl)3-amino-2-methylpropylalkoxysilane sowie N-(2-Aminoethyl)3-amino-2-methylpropylmethyldialkoxysilane bekannt (EP 0 676 403 A1, DE-PS 11 58 071, DE-AS 11 52 695).

[0005] Es ist auch bekannt, daß man durch Umsetzen von 3-Chlorpropyltrimethoxysilanen mit Kaliummethacrylat in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators 3-Methacrylpropyltrimethoxysilan herstellen kann (EP 0 483 480 B1, EP 0 437 653 B1, DE-OS 44 37 667).

[0006] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue 3-Organoisobutylalkoxysilane bereitzustellen.

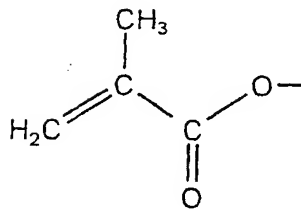
[0007] Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

[0008] Es wurde nun gefunden, dass man durch Umsetzung eines 3-Chlor-2-methylpropyltrialkoxysilans oder eines 3-Chlor-2-methylpropylmethyldialkoxysilans mit Kaliummethacrylat oder Kaliumacrylat in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, wie er aus DE-OS 44 37 667, EP-PS 0 483 480 sowie EP-OS 0 437 653 hervorgeht, 3-Methacryloxy- bzw. 3-Acryloxyisobutylalkoxysilane der allgemeinen Formel I

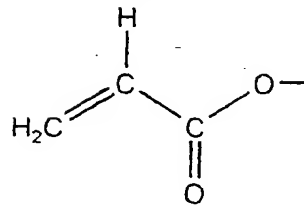


wobei

X:



oder

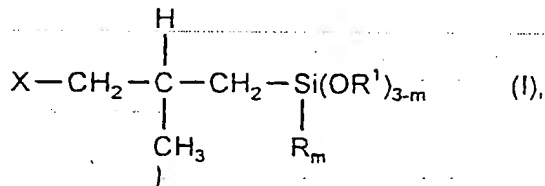


und

R: eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,  
 R<sup>1</sup>: eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen  
 und  
 m: 0 oder 1  
 bedeuten,

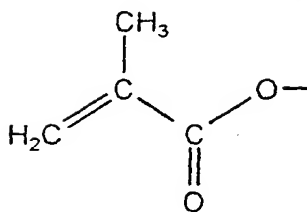
mit hoher Selektivität herstellen kann.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher 3-Methacryloxy- und 3-Acryloxyisobutylalkoxysilane der allgemeinen Formel I

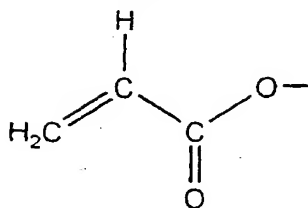


mit

X:



oder



und

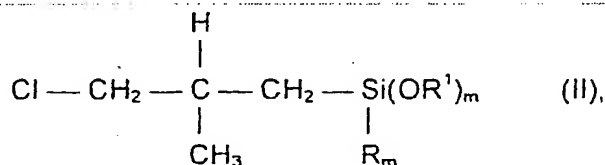
R: einer linearen Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,

R<sup>1</sup>: einer linearen oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen

und

m: 0 oder 1.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung von 3-Methacryloxy- oder 3-Acryloxyisobutylalkoxysilanen der bereits oben genannten allgemeinen Formel (I), indem man Alkalimethacrylat oder Alkaliacrylat, vorzugsweise Kaliummethacrylat oder Kaliumacrylat, mit einem 3-Chlorisobutylalkoxysilan der allgemeinen Formel II,



wobei R, R<sup>1</sup> und m wie oben definiert sind,

in Gegenwart mindestens eines Phasentransferkatalysators und gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Stabilisators umgesetzt und das Produktgemisch aufarbeitet.

[0011] Bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren 3-Chlorisobutyltrimethoxysilan, 3-Chlorisobutyltriethoxysilan, 3-Chlorisobutylmethyldimethoxysilan oder 3-Chlorisobutylmethyldiethoxysilan ein.

[0012] Im Allgemeinen führt man das vorliegende, so genannte „Phasentransfer-Verfahren“ so aus, wie es aus EP 0 483 480 B1, EP 0 437 653 B1 und DE-OS 44 37 667 bereits hervorgeht. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass der Inhalt der Patente und Patentanmeldungen unter EP 0 483 480 B1, EP 0 437 653 B1 und DE-OS 44 37 667 auch zur Offenbarung der vorliegenden Anmeldung gehört.

[0013] Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I neigen bei höherer Temperatur oder unter Einfluß von UV-Licht im Allgemeinen zur Polymerisation. Durch Zusatz eines an sich bekannten Stabilisators oder einer Kombination solcher Stabilisatoren, wie sie insbesondere, aber nicht ausschließlich, aus DE-OS 44 37 666, DE-OS 44 37 667, US 5 103 032, EP-A 0 620 206, EP-A 0 472 438, EP-A 0 520 477 zu entnehmen sind, - beispielsweise: Benzochinone; Hydrochinone, wie 2,5-Di-t-butylhydrochinon; Monoalkylether von Hydrochinonen; Amide organischer Säuren; Isocyanurate; organofunktionelle sowie sterisch gehinderte Phenole, wie 4-(2-Aminoethyl)phenol, 4-(N,N-Dimethylamino-

methyl)-2,6-di-t-butylphenol, 4-(N,N-Dibutylaminomethyl)-2,6-di-t-butylphenol, Tetrakis-[methylen-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat]methan, 2-t-Butyl-6-(3'-t-butyl-5'-methyl-2'-hydroxybenzyl)-4-methylphenylacrylat, 4,4'-Butyldien-bis(2-t-butyl-5-methylphenol), 2,2'-Butyldien-bis(6-t-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-dibutylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-t-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-t-butylphenol), n-Octadecyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat, 2-t-Butyl-4-methoxyphenol, 2,4-Di-methyl-6-t-butylphenol, 2,6-Di-t-butylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-( $\alpha$ -dimethyl)aminomethylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-methoxyphenol, (Mono-, Di-, Tri-) $\alpha$ -methylbenzylphenole; Alkylamine, wie Propylamin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxyl, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl; aromatische Amine sowie N-substituierte Imine, wie N,N'-Diphenyl-p-phenylen-diamin, N,N'-Dinaphthyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sek.-butyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin, 4,4'-Dioctyl-diphenylamin, N-Methyl-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)amin, N,N'-Diphenyl-p-chinondiimin, N,N'-Di-(1-methylheptyl)-p-chinondiimin, N,N'-Di-(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-chinondiimin, N,N'-Di-(1,4-dimethylpentyl)-p-chinondiimin, N,N'-Di-sek.-butyl-p-chinondiimin, N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-chinondiimin, N-Phenyl-N'-isopropyl-chinondiimin; Phenothiazine, wie Bis-( $\alpha$ -methylbenzyl)phenothiazin, 3,7-Dioctylphenothiazin, Bis-( $\alpha$ -dimethylbenzyl)phenothiazin, um nur einige zu nennen - , können die erfindungsgemäßen Verbindungen in geeigneter Weise sowohl bei der Synthese als auch danach stabilisiert werden.

**[0014]** Erfindungsgemäße 3-Methacryloxy- oder 3-Acryloxyisobutylalkoxysilane der bereits oben genannten allgemeinen Formel (I) können insbesondere als Haftvermittler in gefüllten Polymeren, als Haftvermittler in glasfaserverstärkten Kunststoffen und anorganisch gefüllten organischen Polymeren, als Komponente zum Coaten von Mineralwolle, als Komponente in kratzfesten Beschichtungen, beispielsweise bei Copolymerisation mit MMA in Lacken, als Haftvermittler in Kunststeinen, Kunststeinplatten bzw. Kunststeinformteilen, beispielsweise für Sanitärartikel, verwendet werden.

**[0015]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung von 3-Methacryloxy- oder 3-Acryloxyisobutylalkoxysilanen der bereits oben genannten allgemeinen Formel (I) als Haftvermittler, als Beschichtungsmittel, als Komponente in Lacken, Kunststeinen und kratzfesten Beschichtungen sowie zum Modifizieren von Oberflächeneigenschaften.

**[0016]** Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

### Beispiele:

#### Beispiel 1

#### 3-Methacryloxyisobutyltrimethoxysilan (MAC-MEMO)

**[0017]** Die Durchführung der Synthese kann in einer beheizbaren Rührapparatur mit Zwangsrührung, Gaseinleitrohr, Rückflußkühler und Tropftrichter erfolgen. Aus 547,9 g 32%iger Kaliummethyllatlösung (KM-Lösung; entspricht 2,5 mol KM), verdünnt mit 153,7 g Methanol und 143,4 g Methacrylsäure (MAS; entspricht 1,7 mol MAS) stellt man bei einer Reaktionstemperatur < 35 °C ein Gemisch aus Kaliummethacrylat (KMA), Methanol und Methacrylsäure her, das so genannte 2/3-Neutralisat. Dabei fällt das KMA feinkristallin aus. Zu diesem Gemisch fügt man 1,213 g N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (DPPD) hinzu. Anschließend leitet man ein Gasgemisch bestehend aus 92 Vol.-% N<sub>2</sub> und 8 Vol.-% O<sub>2</sub> unter Niveau ein. Dabei beobachtet man, dass das farblose bis schwach gelbe Reaktionsgemisch sich tief rot-orange färbt. Das DPPD wird zum N,N'-Diphenyl-p-chinondiimin (Diimin) oxidiert, welches photometrisch aus der Extinktion beim Absorptionsmaximum von 442 nm bestimmt werden kann.

**[0018]** Zur vollständigen Neutralisation werden bei einer Reaktionstemperatur < 35 °C weitere 71,7 g = 0,8 mol MAS zugegeben. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches (Bestimmung nach Vermischen von 1 Teil des Reaktionsgemisches in 1 Teil VE-Wasser) beträgt ca 10 ± 0,5.

**[0019]** Zu dieser rotorangen methanolischen KMA-Suspension fügt man 571,2 g = 2,6 mol 3-Chlor-2-methylpropyltrimethoxysilan (CMPTMO) und 21,9 g = 0,03 mol Tetrabutylammoniumbromid (TBAB als Phasentransferkatalysator). Anschließend entfernt man destillativ das Methanol; zuletzt bei ca. 30 mbar und einer Sumpftemperatur von ca. 50 °C.

**[0020]** Nachdem das Methanol nahezu quantitativ (< 0,1 Fl.-% GC WLD) abgetrennt wird, erhöht man die Temperatur im Sumpf auf 105 °C, während das Gemisch kräftig gerührt wird. Nach ca. 9 Stunden Reaktionszeit führt man die Nachreaktion bei 135 °C über 2 Stunden durch. Nach Abkühlen wird filtriert: Ausbeute ca. 226 g feuchtes Salz und 579,8 g rotoranges Mutterfiltrat mit einem Diimingealt von 79 g/kg (photometrisch bestimmt). Dem Mutterfiltrat werden 3,21 g Jonol zugegeben. Nach fraktionierter Destillation im Vakuum werden 250,4 g = 0,96 mol MAC-MEMO mit einer Reinheit von 98,5 Fl.-% GC WLD isoliert. Die Ausbeute beträgt ca. 39 %, bezogen auf MAS bzw. CMPTMO. Das Produkt hat bei einem Druck von < 1 mbar einen Siedepunkt von ca. 69 °C.

Beispiel 2

## 3-Acryloxyisobutyltrimethoxysilan (MAC-ACMO)

5 [0021] Die Vorgehensweise entspricht derjenigen, wie oben unter MAC-MEMO beschrieben. Anstatt 215 g MAS werden jedoch in Summe 180 g = 2,5 mol Acrylsäure eingesetzt.

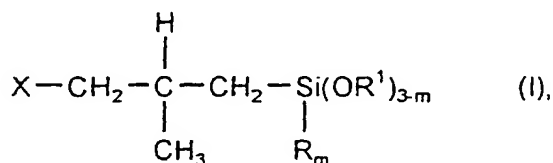
[0022] Nach fraktionierter Destillation im Vakuum werden 272,8 g = 1,17 mol MAC-ACMO mit einer Reinheit von 98,2 Fl.-% GC WLD isoliert. Die Ausbeute beträgt ca. 47 %, bezogen auf MAS. Das Produkt siedet im Vakuum < 1 mbar bei ca. 66 °C.

10

## Patentansprüche

1. 3-Methacryloxy- und 3-Acryloxyisobutylalkoxysilane der allgemeinen Formel (I)

15

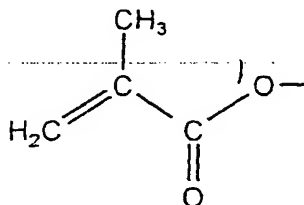


25

mit

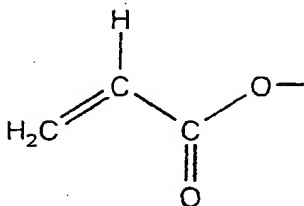
30

X:



40

oder



50

und

R: einem linearen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

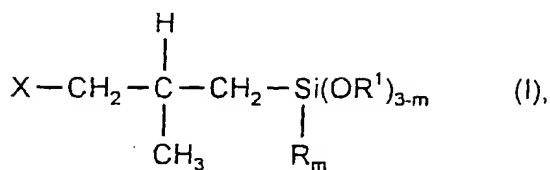
R<sup>1</sup>: einem linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen

55

und

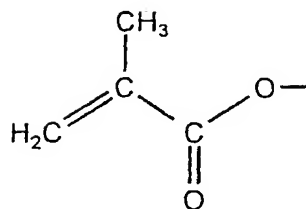
m: 0 oder 1.

2. Verfahren zur Herstellung von 3-Methacryloxy- oder 3-Acryloxyisobutylalkoxysilanen der allgemeinen Formel I,

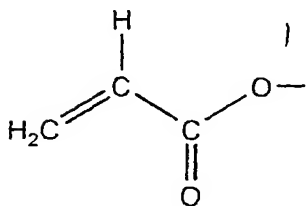


mit

X:



oder



und

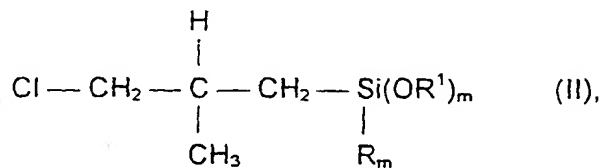
R: einem linearen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

R<sup>1</sup>: einem linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen

und

m: 0 oder 1,

indem man Alkalimethacrylat oder Alkaliacrylat mit einem 3-Chlorisobutylalkoxysilan der allgemeinen Formel II



wobei R eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt, R<sup>1</sup> eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet und m gleich 0 oder 1 ist, in Gegenwart mindestens eines Phasentransferkatalysators und gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Stabilisators umgesetzt und das Produktgemisch aufarbeitet.



3. Verfahren nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man 3-Chlorisobutyltrimethoxysilan, 3-Chlorisobutyltriethoxysilan, 3-Chlorisobutylmethyldimethoxysilan oder  
3-Chlorisobutylmethyldiethoxysilan einsetzt.

4. Verwendung von 3-Methacryloxy- oder 3-Acryloxyisobutylalkoxysilanen der allgemeinen Formel I nach den  
Ansprüchen 1 bis 3 als Haftvermittler, als Beschichtungsmittel; als Komponente in Lacken, Kunststeinen und kratz-  
festen Beschichtungen sowie zum Modifizieren von Oberflächeneigenschaften.

